

SVERIGE

(12) UTLÄGGNINGSSKRIFT

[B] (11) 470 537

(19) SE

(51) Internationell klass<sup>5</sup>  
C06B 33/00, C06C 7/00, F42B 3/16



PATENTVERKET

(44) Ansökan utlagd och utlägg-  
ningsskriften publicerad 1994-07-25  
(41) Ansökan allmänt tillgänglig 1994-05-28  
(22) Patentansökan inkom 1992-11-27  
(24) Löpdag 1992-11-27  
(62) Stamansökans nummer  
(88) Internationell ingivningsdag  
(88) Ingivningsdag för ansökan  
om europeisk patent  
(30) Prioritetsuppgifter

(21) Patentansöknings-  
nummer 9203571-6

Ansökan inkommen som:

☒ svensk patentansökan  
☐ fullföljd internationell patentansökan  
med nummer  
☐ omvandlad europeisk patentansökan  
med nummer

- (71) SÖKANDE Nitro Nobel AB, Gyttorp 713 82 Nora SE  
(72) UPPFINNARE Tore Boberg, Karlskoga SE, Staffan Carlsson, Karlskoga SE,  
Britt-Marie Ekman, Nora SE, Bo Karlsson, Nora SE  
(74) OMBUD Elwe H  
(54) BENÄMNING Fördröjningssats samt element och sprängkapsel innehållande  
sådan sats  
(56) ANFÖRDA PUBLIKATIONER: - - -  
(57) SAMMANDRAG:

Pyroteknisk fördröjningssats, för Åstadkommande av för-  
dröjningar inom millisekund- och sekundområdet, innehållande  
komponenterna vismutoxid som oxidationsmedel och kisel som  
bränsle. Uppfinningen avser även ett pyrotekniskt fördröjning-  
selement med en inneslutning innehållande den pyrotekniska  
fördröjningssatsen samt en sprängkapsel med ett hölje, ett i  
ena änden av höljet anordnat tändorgan och en vid den andra  
änden av höljet anordnad basladdning av sekundärsprängämne  
samt den pyroteknisk fördröjningssatsen anordnad däremellan.

5

Tekniskt område

Föreliggande uppfinning avser en pyroteknisk fördröjningsats för Åstadkommande av fördröjningar inom militär- och sekundområdet.

Bakgrund

10 Pyrotekniska fördröjningsatser används inom många områden, såväl militära som civila, för att Åstadkomma en tidsfördröjning mellan en initieringssignal, exempelvis från en elektriskt aktiverad tändpärla eller från en stubin, och utlösning av ett huvudförlopp såsom antändning av en drivladdning eller utlösning av en sprängladdning. Satserna skall här  
15 närmast beskrivas i anslutning till sprängkapslar för civil bergbrytning.

Ett huvudkrav på pyrotekniska fördröjningsatser är att de skall brinna med väldefinierad och stabil brinnhastighet  
20 med ringa tidspridning. Förbränningshastigheten bör inte nämnvärt påverkas av omgivningsvillkor eller Åldring. För detta fordras förbränning med ringa gasutveckling, gynnsamma och stabila egenskaper hos utgångsmaterial, mellanprodukter och slutprodukter. Satserna bör vara lättantändliga och ge god  
25 Övertändning till andra material men ej vara alltför känsliga för stötar, vibrationer, friktion eller statisk elektricitet. Den nominella hastigheten bör kunna påverkas genom mindre modifieringar av satsen. Satsblandningarna bör vara lätta att bereda, dosera och pressa under säkra betingelser. Satsen bör  
30 ha högt energiinnehåll per viktenhet och ingående komponenter bör inte vara dyra.

Ehuru vanliga pyrotekniska satser i princip kan sägas bestå av ett bränsle och en oxidant och därför många ämnen borde kunna vara användbara, innebär ovan beskrivna krav sam-  
35 mantaget en kraftig begränsning av urvalet lämpliga utgångsmaterial. Komponentvalet har kommit att koncentreras till ett fåtal etablerade komponenter inom varje tillämpningsområde. För civila sprängkapslar är exempelvis blyföreningar vanliga ingredienser.

Även om mängderna pyroteknisk sats i de flesta typer av tändare är relativt liten är det ett växande krav, att satserna inte skall innehålla toxiska ämnen. Detta för att undvika problem vid tillverkningen, minska utsläppen och även minska problemen med exponering vid platsen för slutanvändningen. Det är även önskvärt, att beredningen av satserna kan ske utan användning av lösningsmedel. Flera tidigare använda komponenter i satserna är då inte längre användbara, exempelvis tungmetaller.

- 10 Ett flertal satser har föreslagits i ändamål förena goda pyrotekniska egenskaper med ringa hälsovadlighet. Exempelvis beskriver de svenska patenten 446 180 och 457 380 satser baserade på tennoxid eller som huvudsaklig icke toxisk oxidant. Satserna har emellertid mindre tillfredsställande egenskaper
- 15 i fråga om tidsanpassning och tillverkning.

#### Uppfinningen allmänt

Ett huvudändamål med föreliggande uppfinning är att erbjuda en fördröjningssats som väl uppfyller ovannämnda allmänna krav på sådana satser. Ett särskilt ändamål är att erbjuda

20 satser som har stabila och reproducerbara brinntider och lämpliga egenskaper hos begynnelse-, mellan- och slutprodukter. Ett annat ändamål är att erbjuda en sats som inte innehåller toxiska komponenter. Ett ytterligare ändamål är att erbjuda en sats som är vattenlöslig, icke hygroskopisk och som kan blandas eller beredas i vattenhaltigt medium, och som även i övrigt är lätthanterlig och säker. Ännu ett ändamål är att erbjuda en sats som är energität och relativt billig.

Dessa ändamål uppnås med hjälp av de kännetecken som framgår av patentkraven.

- 30 Enligt uppfinningen åstadkommes en fördröjningssats innehållande elementärt kisel och vismutoxid. Dessa komponenter är kemiskt stabila, brinner utan väsentlig gasutveckling och bildar stabila restprodukter. Erhållna fördröjningstider är reproducerbara, linjära och har ringa spridning. Satserna är
- 35 lätta att initiera även utan startsatser. Komponenterna är helt ogiftiga. Komponenterna är icke vattenlösliga, icke hygroskopiska och kan beredas i vatten. Komponenterna är lätthanterliga och har lågt pris. Även i övrigt uppvisar komponenterna lämpliga egenskaper i ovan nämnda avseenden.

Ytterligare ändamål med uppfinningen och uppnådda fördelar framgår av den närmare beskrivningen nedan.

#### Detaljbeskrivning

Satsen enligt uppfinningen kan användas för olika pyro-  
5 tekniska ändamål, exempelvis som startsats, anfyringssats eller överföringssats men huvudanvändningen är som fördröjnings-  
sats. En lämplig brinnhastighet för satsen enligt uppfinningen ligger inom området 10 till 200 mm/sek företrädesvis mellan 15 och 150 mm/sek och särskilt mellan 20 och 120 mm/sek.  
10 För tillämpningen civila sprängkapelar lämpar sig satsen för att åstadkomma fördröjningar i storleksordningen 10 till 3000 ms och särskilt mellan 20 och 2000 ms.

Utan att binda uppfinningen till någon teori för funktion eller reaktion, särskilt inte då fler än de obligatoriska kom-  
15 ponenterna ingår, skall kiselkomponenten nedan beskrivas som en bränslekomponent och vismutoxid-komponenten som en oxidant.

Kislet kan föreligga i amorf eller företrädesvis kristallin form av i pyrotekniska sammanhang vanlig kvalitet. Vismut-  
oxiden är företrädesvis divismuttrioxid.

20 Mängdrelationen mellan kisel och vismutoxid kan varieras inom vida gränser. Normalt föredrages ett överskott av bränslekomponenten över oxidanten. Under antagande att kislet reagerar till kiseldioxid och divismuttrioxiden reduceras till elementär form föredrages ett överskott av kisel i förhållande  
25 till den stökiometriskt erforderliga (3:2) och företrädesvis en molrelation överstigande 2:1 eller hellre 3:1. Molrelationen bör ej överstiga 6:1 eller helst inte överstiga 5:1.

I absoluta tal föredrages att satsen innehåller minst 10 viktprocent kisel, helst mer än 15 viktprocent och företrädes-  
30 vis mer än 20 viktprocent. Mängden divismuttrioxid bör överstiga 30 viktprocent, helst överstiga 40 viktprocent och företrädesvis även överstiga 50 viktprocent.

Utöver dessa obligatoriska komponenter kan andra reaktiva och/eller inerta pyrotekniska tillsatser ingå för att modifiera  
35 brinnhastigheten eller eljest påverka reaktionsegenskaperna. Inte heller dessa tillsatser bör ge upphov till gasfrigö-  
ring. Exempel på tillsatser är bränslen som zirkonium och bor eller alternativa oxidanter såsom järnoxid och manganoxid eller mer inerta komponenter såsom kiseloxid och titanoxid.

Mängden sådana reaktiva tillsatser väljes normalt så att den totala bränsle/oxidant-relationen ligger inom det ovan angivna området. Totalmängden tillsatser bör ej överstiga 55 viktprocent, helst inte överstiga 45 viktprocent och ligger 5 företrädesvis under 30 viktprocent.

Även andra än pyrotekniska tillsatser kan ingå i satsen, exempelvis tillsatser för att förbättra pulvrets egenskaper i fråga om fririnning och pressbarhet eller bindemedeltillsatser för att förbättra sammenhållning eller medge granulering, 10 exempelvis lermineral såsom bentonit eller carboxymetylcellulosa. Mängden tillsatser av detta slag hålles i regel ringa, exempelvis understigande 4 viktprocent, helst understigande 2 viktprocent och företrädesvis även understigande 1 viktprocent. De lägre av dessa gränser gäller lämpligen gasgivande 15 tillsatser av detta slag, eller lämpligen för gasgivande tillsatser generellt, såsom organiska tillsatser men även oorganiska såsom klorater.

Satserna utgöres på normalt sätt företrädesvis av pulverblandningar. Partikelstorleken kan användas för att påverka 20 brinnhastigheten. Partikelstorleken, uttryckt som viktsmässigt medelvärde, hos de ingående huvudkomponenterna kan ligga mellan 0,1 och 100 mikron och företrädesvis mellan 1 och 50 mikron. Dessa värden kan även vara lämpliga för eventuella andra pyrotekniska pulvertillsatser. Pulverkomponenterna eller hell- 25 re pulverblandningen kan granuleras för att underlätta exempelvis dosering och pressning.

Satserna är relativt okänsliga för ofrivillig initiering och kan blandas och beredas i torrt tillstånd. Det föredrages dock att så sker i vätskefas. Vätskan kan vara ett organiskt 30 lösningsmedel men vattenhaltigt medium och särskilt rent vatten föredrages eftersom komponenterna är okänsliga för vatten. Blandningen kan granuleras från vätskefasen.

Satserna kan som nämnts användas för varjehand pyrotekniska tillämpningar, såsom anfyringssatser, startsatser etc., 35 men föredrages som fördröjningssatser, särskilt i civila sprängkapslar. Satserna placeras härvid i form av ett skikt direkt i ett sprängkapselhölje eller inryms som en pelare i ett omgivande höljeelement som införes i kapselhöljet.

Satsen placeras mellan en ingående tändanordning, t.ex. en detonerande kord, en lågenenergistubin (t.ex. Nonel, registrerat varumärke) eller en elektriskt aktiverad tändpärla, och en funktionell huvudladdning, vanligen en basladdning av sekundärsprängämne. Satsen är tillräckligt initierbar för att antändas av kända tändanordningar även utan särskild föregående tändsats ehuru sådana kan användas om så önskas. I den utgående änden kan satsen, eventuellt via överföringssats, tillåtas påverka ett primärsprängämne eller direkt upptända ett sekundärsprängämne i exempelvis primärsprängämnesfria kapslar av det slag som framgår av de svenska patentansökningarna 8404208-4 eller 8803683-3, vilka genom referens införlivas här.

Satser enligt ovan kompakteras normalt genom pressning. Det exakta presstrycket varierar med satslängd, elementutformning, etc. Lämplig slutdensitet kan ligga mellan 10 och 80 procent av kristalldensiteten hos blandningen och särskilt mellan 20 och 60 procent av kristalldensiteten.

Uppfinningen skall nedan närmare exemplifieras med hjälp av föredragna men icke begränsande utföringsexempel.

#### Exempel

En serie provsatser har tillverkats enligt nedanstående Exempel. Ingående komponenter har kornstorleksbestämts före blandning med hjälp av "Fisher Sub Sieve Sizer"-metoden.

25 Blandning av satserna har skett i vattenfas (ca 40 - 50 viktprocent vatten) med små mängder CMC som bindemedel. Blandningsordningen har varit dispergering av vismutoxiden, tillförsel av bindemedlet i form av lösning, tillförsel av kiselpulvret i omgångar och tillförsel av eventuella övriga komponenter sist i blandningen. Blandning har skett med intensivmixer-metoden. Efter blandning har satserna torkats på brickor i ugn till en fukthalt omkring 7 - 10 viktprocent varefter granulering skett på siktduk med 0,8 mm maskvidd varefter granulatet torkats till en fukthalt understigande 0,1 viktprocent.

35 Satserna har pressats med ett tryck av ca 1000 kp/cm<sup>2</sup> i fördröjningsselement av aluminium med inre diameter 3 mm och längden 20 mm. Elementen har införts i sprängkapslar av såväl primärsprängämnesinnehållande som primärsprängämnesfri typ och har initierats med lågenenergistubin av typ Nonel (reg. VM).

Nedan angivna värden för brinnhastigheten baserar sig på fördröjningstider uppmätta hos minst 10 sådana sprängkapslar för varje sats. Element har också utsatts för lagring i fuktig och varm miljö (+40°C och 75% Rh). Dessa element har sedan införts i sprängkapslar och provskjutits som ovan och uppvisat bibehållen fullgod funktion och endast obetydligt förändrad brinnhastighet.

#### Exempel 1

En provsats bereddes enligt följande recept där procenthalten avser viktprocent och partikelstorleken avser medelpartikeldiametern:

28 % Si (kisel), partikelstorlek 3 µm

5 % Zr (zirkonium), partikelstorlek 2 µm

67 % Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (divismuttrioxid), partikelstorlek 5 µm

15 Brinnhastigheten uppmättes till 76 mm/sekund.

#### Exempel 2

En provsats bereddes enligt följande recept där procenthalten avser viktprocent och partikelstorleken avser medelpartikeldiametern:

20 30 % Si (kisel), partikelstorlek 3 µm

20 % Zr (zirkonium), partikelstorlek 2 µm

50 % Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (divismuttrioxid), partikelstorlek 5 µm

Brinnhastigheten uppmättes till 100 mm/sekund.

#### Exempel 3

25 En provsats bereddes enligt följande recept där procenthalten avser viktprocent och partikelstorleken avser medelpartikeldiametern:

40 % Si (kisel), partikelstorlek 3 µm

60 % Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (divismuttrioxid), partikelstorlek 5 µm

30 Brinnhastigheten uppmättes till 35 mm/sekund.

#### Exempel 4

En provsats bereddes enligt följande recept där procenthalten avser viktprocent och partikelstorleken avser medelpartikeldiametern:

35 30 % Si (kisel), partikelstorlek 5 µm

20 % MnO (manganoxid), partikelstorlek 4 µm

50 % Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (divismuttrioxid), partikelstorlek 5 µm

Brinnhastigheten uppmättes till 20 mm/sekund.

Exempel 5

En provsats bereddes enligt följande recept där procenthalten avser viktprocent och partikelstorleken avser medelpartikeldiametern:

- 5      32 % Si (kisel), partikstorlek 3  $\mu$ m  
        60 % Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (divismuttrioxid), partikelstorlek 5  $\mu$ m  
        8 % SiO<sub>2</sub> (kiseldioxid), partikelstorlek < 1  $\mu$ m  
Brinnhastigheten uppmättes till 11 mm/sekund.



Patentkrav

1. Pyroteknisk fördröjningssats för Åstadkommande av fördröjningar inom millisekund- och sekundområdet, k ä n n e t e c k n a d av att den innehåller komponenterna vismutoxid 5 som oxidationsmedel och kisel (Si) som bränsle.
2. Sats enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a d av, att den innehåller mer än 15 viktprocent kisel.
3. Sats enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a d av, att den innehåller mer än 30 viktprocent vismutoxid.
- 10 4. Sats enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a d av, att den innehåller en tillsats av andra reaktiva och/eller inerta pyrotekniska komponenter i en mängd av högst 55 viktprocent.
5. Sats enligt krav 4, k ä n n e t e c k n a d av, att tillsatsen innefattar zirkonium (Zr)
- 15 6. Sats enligt krav 5, k ä n n e t e c k n a d av, att mängden zirkonium ligger mellan 3 och 25 viktprocent av satsen.
7. Sats enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a d av, att den har ett stökiometriskt överskott av bränsle.
- 20 8. Sats enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a d av, att vismutoxiden är divismuttrioxid ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ).
9. Sats enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a d av, att satsen innehåller ett bindemedel i en mängd av högst 4 viktprocent.
- 25 10. Sats enligt krav 9, k ä n n e t e c k n a d av, att bindemedlet innefattar karboxymetylcellulosa.
11. Sats enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a d av, att komponenterna utgöres av pulver med partikelstorlekar, uttryckt som viktamässigt medelvärde, mellan 0.1 och 100 mikron.
- 30 12. Sats enligt krav 11, k ä n n e t e c k n a d av, att komponenterna eller satsen är granulerade.
13. Sats enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a d av, att den har en brinnhastighet mellan 10 och 200 mm/sek.
14. Sats enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a d av, att 35 den är pressad till en täthet mellan 20 och 60 procent av kristalldensiteten för blandningen.

15. Pyrotekniskt fördröjningselement för Åstadkommande av fördröjning inom millisekund- och sekundområdet, k ä n n e t e c k n a t av, att det innefattar en inneslutning inrymmande en fördröjningssats innehållande kisel och vismutoxid.
- 5 16. Element enligt krav 15, k ä n n e t e c k n a t av, att inneslutningen utgöres av ett sprängkapselhölje.
17. Element enligt krav 15, k ä n n e t e c k n a t av, att inneslutningen innefattar en väsentligen cylindrisk metallhylsa.
- 10 18. Element enligt krav 15, k ä n n e t e c k n a t av, att satsen är väsentligen cylindrisk.
19. Element enligt krav 18, k ä n n e t e c k n a t av, att satsdiameteren ligger mellan 1 och 10 mm.
20. Element enligt krav 18, k ä n n e t e c k n a t av, 15 att satslängden ligger mellan 1 och 100 mm, särskilt mellan 2 och 50 mm.
21. Element enligt krav 15, k ä n n e t e c k n a t av, att elementet inrymmer en fördröjningssats enligt något av kraven i till 14.
- 20 22. Sprängkapsel innefattande ett hölje, ett i ena änden av hyljet anordnat tändorgan och en vid den andra änden av hyljet anordnad basladdning av sekundärsprängämne samt en därremellan anordnad pyroteknisk fördröjningssats, k ä n n e t e c k n a t av, att fördröjningssatsen innehåller kisel och 25 vismutoxid.
23. Sprängkapsel enligt krav 22, k ä n n e t e c k n a t av en fördröjningssats enligt något av kraven i till 14.